

تخریب اکسایشی الیاف پلی پروپیلن در اثر نور فرابنفش حاصل از لامپ TUV

سمیرا اصلان زاده*، محمد حقیقت کیش**

†* دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده نساجی-دانشگاه صنعتی امیرکبیر

** استاد دانشکده نساجی (قطب علمی)-دانشگاه صنعتی امیرکبیر

چکیده:

اکسایش نوری الیاف پلی پروپیلن ایزوتاکتیک که در هوای آزاد در مقابل لامپ TUV تحت نوردهی قرار گرفت، منجر به تجمع گروه های کربونیل و هیدروپراکسید در سطح الیاف شد. این تغییرات شیمیایی با کاهش شدید در ازدیاد طول تا حد پارگی همراه بود که بدنبال آن استحکام نیز کاهش یافت. الیاف پلی پروپیلن اکسید شده در محلول لکه گذاری در دمای جوش از الیاف اکسید نشده متمایز شدند. در مراحل اولیه نور دهی الیاف پلی پروپیلن، ترک های سطحی به موازات محور لیف ایجاد شد و با اکسایش بیشتر ترک های سطحی عمود بر محور لیف شکل گرفت. رفتار الیاف پلی پروپیلن کشیده نشده و کشیده شده-موجدار با هم مقایسه شده اند.

واژگان کلیدی: پلی پروپیلن، اکسیدشدن نوری، تخریب نوری، ترک، نور فرابنفش

مقدمه:

پلی پروپیلن کاربردهای تجاری گسترده ای در شکل های الیاف و فیلم دارد. با وجود اینکه مشکلات ناپایداری اکسایش حرارتی و نوری همراه این پلیمر می باشد. با توسعه بسیاری از پایدارکننده های فرابنفش (UV) و سیستم های آنتی اکسیدانت که همراه با پلی پروپیلن استفاده می شود، این مشکل نسبتاً حل شده است. از پلی اولفین های اشباع شده خالص انتظار نمی رود که نور فرابنفش (UV) را فراتر از 200 nm جذب بکنند و در نتیجه باید در برابر نور خورشیدی که از اتمسفر عبور می کند، بسیار پایدار باشد (طول موج بیشتر از 290 nm). اگرچه هر ناخالصی موجود در پلی پروپیلن که نور فرابنفش را بیشتر از 290 nm جذب کند، می تواند موجب تخریب نوری بشود. اکسایش پلی پروپیلن موضوع تحقیقاتی برای چندین دهه بوده است [1]. بیشترین دستگاه استفاده شده در این تحقیقات اسپکتروسکوپی مادون قرمز (IR) می باشد [2]. در بررسی طیف IR پلی پروپیلن اکسید شده نوری، دو محدوده در طیف IR در نظر گرفته می شود که عبارتند از: محدوده حالت های کششی O-H و C=O. بخصوص محدوده حالت کششی C=O قابل توجه می باشد، زیرا اکسایش منجر به ظاهر شدن پیک پهن (گسترده ای) با ماکسیمم های متعدد بین 1700-1800 cm⁻¹ می شود. این محصولات حاصل از اکسایش مربوط به زنجیر های ماکرومولکول ها می باشند، اما بعضی از آنها بوسیله گسست های متعدد شکل می گیرند، محصولات مولکولی هستند. تشکیل محصولات زنجیری بوسیله بررسی طیف مادون قرمز (IR) ماده پلیمری براحتی اثبات می شود [3]. مکانیسم عمومی در فرایند اکسایش پلی پروپیلن حمله رادیکال های آزاد به زنجیر پلیمری می باشد. رادیکال های آلکیل تولید شده با اکسیژن واکنش می دهند که منجر به افزایش هیدروپراکسیدها، الکلها، ترکیبات کربونیل همانند اسید کربوکسیلیک ها، کتونها و استرها می شود که در صد نسبی هر کدام به شرایط اکسایش بستگی دارد [1]. Pilippart et al. [4] از طیف های FTIR همراه با نتایج حاصل از واکنش های شیمیایی استفاده کردند تا محصولات اکسایش حاصل از تخریب پلی پروپیلن توسط نور فرابنفش را به صورت کمی نشان دهد. یافته های ایشان نشان داد که بسته به پارامترهای نوردهی (شدت و زمان)، تغییراتی در کنتیک اکسایش نوری ایجاد می شود. بعلاوه تغییرات در غلظت نسبی محصولات کربونیل همانند اسیدهای کربوکسیلیک و استرها وابستگی زیادی به پارامترهای نوردهی دارد. علاوه بر تحقیقاتی که در

† a8128671@aut.ac.ir

زمینه های واکنش های شیمیایی حین تخریب نوری صورت گرفته [۴]، گروهی از محققین به وجود آمدن ترک و شکاف در سطح الیاف توجه داشته اند [۵, ۶]. علاوه بر ترک، بوجود آمدن شکل های دیگری از تجمع محصولات تخریب مانند درختچه ها نیز برای پلی اولفین ها گزارش شده است [۷].

در تحقیقات منتشر شده همانطور که در فوق بطور بسیار مختصر به آن اشاره شد منابع نوری متفاوتی با طول موج موثر بیشتر از ۳۰۰ nm مورد استفاده قرار گرفته است. در پژوهش حاضر از نور لامپ TUV که نور فرابنفش با طول موج ۲۵۳.۷ nm تولید می نماید استفاده شده و دو نوع الیاف کشیده شده-موجدار و کشیده نشده نیز مورد آزمایش قرار گرفته است تا تغییرات خواص آنها در اثر نور مشابه مورد بررسی قرار گیرد.

تجربیات:

مواد

الیاف پلی پروپیلن مصرفی در این پژوهش از یک خط تولید الیاف پلی پروپیلن (شرکت ابهرریس) نمونه برداری شده است. الیاف پلی پروپیلن کشیده نشده و کشیده شده، موجدار و تثبیت حرارتی شده مورد استفاده قرار گرفت. الیاف فوق از پلیمر V۳۰S شرکت پتروشیمی اراک تولید شده است که خصوصیات الیاف به شرح ذیل می باشد: نمونه الف: کشیده شده و موج دار شده، ظرافت اسمی ۰.۳ tex؛ نمونه ب: کشیده نشده، ظرافت اسمی ۰.۳۵ tex. در این خط تولید الیاف به روش ذوب ریسی تولید بصورت پیوسته کشیده، موجدار و بریده می شود.

نوردهی

نوردهی در هوای محیط آزاد در دمای ۲۸ °C و رطوبت ۵۵% با دو لامپ فشار کم انجام گرفت. لامپ های مورد استفاده TUV ۳۰W/G۳۰ T۸ شرکت فیلیپس می باشد که اشعه فرا بنفش را فقط با طول موج کوتاه در یک پیک بلند در ۲۵۳.۷ nm تولید می کند. نمونه ها به موازات محور طولی لامپ ها در زمانهای متفاوت در زیر لامپ ها قرار گرفتند، فاصله بین الیاف و لامپ ۳۰ cm بود. در زمان های متفاوت نمونه ها از محیط خارج تا زمان اندازه گیری که چند ساعت بیشتر نمی باشد در محل تاریکی نگهداری شد.

تغییرات شیمیایی: تجزیه و تحلیل FTIR

از الیاف که در زمان های مختلف نور دیده اند و الیاف خام طیف FTIR تهیه گردید که توسط دستگاه ۶۷۰ Nicolet Nexus) nominal resolution ۴ cm⁻¹, ۱۰ scans summation) انجام شد. طیف های FTIR با توجه به پیک جذبی در ۲۷۲۰ cm⁻¹ مطابق با نظر محققین [۸] نرمال شدند.

تغییرات فیزیکی: تجزیه و تحلیل مکانیکی

استحکام و ازدیاد طول تا حد پارگی الیاف خام و الیافی که در زمان های مختلف نور دیده بودند و هم چنین ظرافت اسمی آنها به ترتیب توسط دستگاه های اندازه گیری خواص مکانیکی (Fafegragh M و Vibromat M شرکت Textechno آلمان) انجام شد. طول اولیه لیف بین فک ها ۱ cm و با سرعت ۶ cm min⁻¹ آزمایش شدند. مطابق دستور کار مورد استفاده الیاف تحت وزن پایایی ۱۵۰ mg بود.

لکه گذاری

برای لکه گذاری از محلول ۱۸۰ ml ایزوپروپانول extra pure (Merck) با ۳۰ mg رنگزای Sudan III (Ciba) و ۱۸۰ mg رنگزای Methylene blue (Merck) که در دمای اتاق اشباع می شود، استفاده شد. الیاف خام و الیافی که در زمان های مختلف نور دیده اند در محلول لکه گذاری در دمای جوش به مدت پانزده دقیقه هم زده شد، بعد از این مدت زمان نمونه ها از محلول خارج شده و با ایزوپروپانول و آب مقطر آبکشی و سپس با کاغذ صافی خشک شدند [۹].

مشاهدات میکروسکوپی

نمونه هایی از الیاف بین لام و لامل در پارافین (Merck) قرار گرفت. از میکروسکوپ نوری مجهز به دوربین ویدئویی رنگی (Sony) استفاده گردید و عکس تهیه شد. با استفاده از میکروتوم دستی از الیاف لکه گذاری سطح مقطع عرضی بریده شد و پس از قرار دادن بین لام و لامل و (Merck) n-Heptane تصاویر آن تهیه شد.

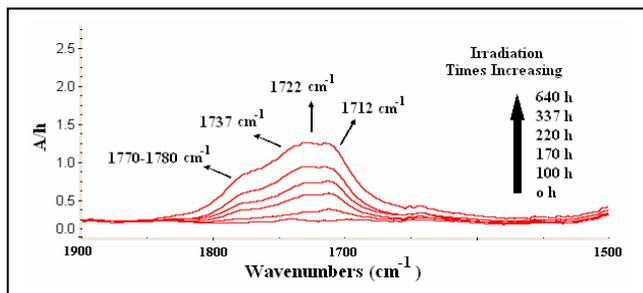
نتایج و بحث:

تغییرات شیمیایی: تجزیه و تحلیل FTIR

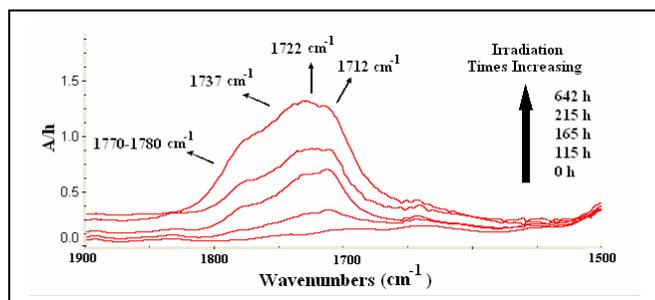
قسمتی از تغییرات طیفهای FTIR منتج شده از نوردهی نمونه ها در زمان های مختلف در شکل های ۱ و ۲ ارائه شده که بسیاری از پیک های ماکسیمم و جانبی (shoulder) مشاهده می شود. در ناحیه کششی کربونیل در زمان های نوردهی کم، اکسید شدن نوری منجر به تشکیل پیکی می شود که در 1712 cm^{-1} متمرکز است. وقتی اکسید شدن نوری ادامه می یابد، شدت این جذب افزایش می یابد در حالی که سه جذب دیگر در 1737 ، 1722 ، 1770 ، 1780 cm^{-1} ظاهر می شوند و شدت آنها بتدریج مطابق با زمان نورزدیدن افزایش می یابد.

جذب در 1712 cm^{-1} به اسیدکربوکسیلیک و در 1722 cm^{-1} به کتون و در 1737 cm^{-1} به استر یا پراکسی اسید و در 1770 - 1780 cm^{-1} به پراکسی استر و لاکتون مربوط شده است [۴، ۱۰، ۱۱].

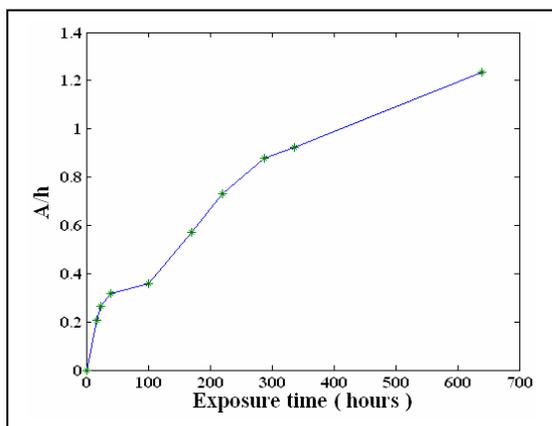
بررسی محصولات حاصل از اکسایش، مکانیسم تخریب نوری پلی پروپیلن را تعیین می کند که با متون علمی متفاوت در توافقی می باشد [۱۲]. در نتیجه از جذب در 1712 cm^{-1} میزان تخریب اسکلت ماکرومولکول را می توان تخمین زد. بر حسب زمان نوردهی تغییرات جذب 1712 cm^{-1} وقتی



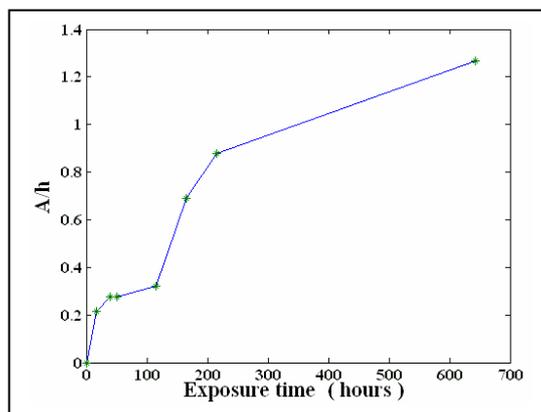
شکل ۱. تجزیه و تحلیل FTIR انجام شده در حالت عبوری وقتی که اکسایش نوری برای نمونه الف ادامه می یابد. h جذب پیک مرجع می باشد. A/h شدت جذب به شدت جذب مرجع است.



شکل ۲. تجزیه و تحلیل FTIR انجام شده در حالت عبوری وقتی که اکسایش نوری برای نمونه ب ادامه می یابد. h جذب پیک مرجع می باشد.



شکل ۴. تغییرات تشکیل اسیدهای کربوکسیلیک وقتی که اکسایش نمونه الف ادامه می یابد. h جذب پیک مرجع می باشد.



شکل ۳. تغییرات تشکیل اسیدهای کربوکسیلیک وقتی که اکسایش نمونه ب ادامه می یابد. h جذب پیک مرجع می باشد.

اکسید شدن نوری ادامه می یابد در شکل های ۳ و ۴ مشاهده می شود. روند افزایش کربوکسیلیک اسیدها بر حسب زمان نوردهی برای الیاف کشیده شده و نشده روند یکسانی را نشان می دهد که از روند بدست آمده برای فیلم در [۴، ۱۲، ۱۳، ۱۴] و الیاف [۱۳] متفاوت می باشد. در این مراجع از نور فرابنفش با طول موج بیشتر از 300 nm و دماهای بین 40 - $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ استفاده شده است ولی با روند بدست آمده برای فیلم در [۸، ۱۵] تقریباً مشابه می باشد. Rabello et al. [۸] از نور فرابنفش با طول موج 220 - 290 nm و دمای 30

$^{\circ}\text{C}$ استفاده نمودند. Zhenfeng et al. [۱۵] از تکنیک (فیلترهای برشی) cut-off filters برای بدست آوردن طول موج حساس اکسایش استفاده کردند. یافته های آنها نشان داد که هر چه طول موج عبوری از فیلتر کمتر باشد، تغییرات حاصل از نوردهی بر پایه تغییرات جذب کربوکسیلیک اسیدها وقتی اکسید شدن نوری ادامه می یابد، افزایش می یابد، که در آن از طول موج های عبوری بین ۲۶۶-۵۷۰ nm استفاده کردند که طول موج ۲۶۶ nm سرعت تغییرات بیشتری رانسبت به زمان نوردهی داشت. لامپ استفاده شده در پژوهش حاضر تنها نور فرا بنفش را با طول موج کوتاه در یک پیک بلند در ۲۵۳.۷ nm تولید می کند، در نتیجه باید دارای سرعت تغییرات بیشتری باتوجه به مراجع فوق داشته باشد زیرا هر چه فرکانس بیشتر باشد، انرژی دریافتی ماکرومولکول ها بیشتر می شود و ماکرومولکول ها تعداد فوتون های بیشتری در واحد زمان و سطح دریافت می کنند و تخریب شدیدتر می شود. Audouin et al. [۱۴] تاثیر دما را بر روی اکسایش نوری فیلم های پلی پروپیلن بررسی کرد. یافته های ایشان نشان داد که با افزایش دما، تغییرات جذب کربوکسیلیک اسیدها وقتی اکسید شدن نوری ادامه می یابد، افزایش می یابد. در این مطالعه اکسایش نوری در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۲۸ انجام شد ولی در مراجع [۱۵، ۱۲، ۱۳، ۱۴] اکسایش نوری در دماهای بین $^{\circ}\text{C}$ ۷۰-۴۰ انجام شده است.

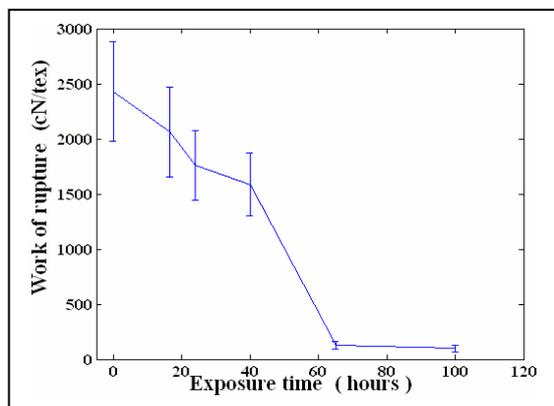
به نظر می رسد آرایش مولکولی که در اثر کشش در الیاف پلی پروپیلن بوجد می آید بر خلاف آنچه که Carlsson et al. [۱۳] برای تک فیلامنت بدست آورده اند بر روند کنتیکی تخریب موثر نیست. الیاف مورد مصرف در این پژوهش دارای قطری حدود ۲۵ میکرون می باشند در حالی که الیاف مورد مصرفی و فیلم [۱۳] دارای قطر بسیار بزرگتری بودند.

تغییرات فیزیکی : تجزیه و تحلیل مکانیکی

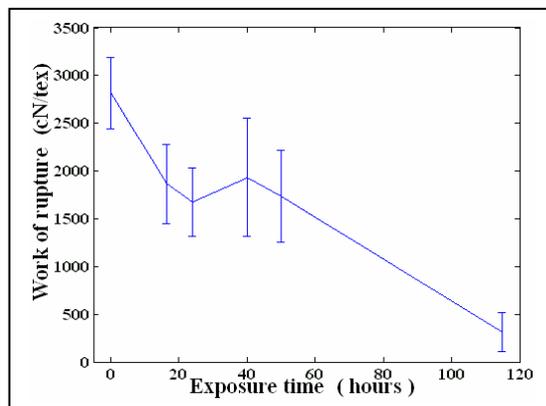
استحکام ، ازدیاد طول تا حد پارگی و کار تا حد پارگی الیاف پلی پروپیلن با افزایش زمان نوردهی کاهش می یابد. استحکام تا حد پارگی الیاف پلی پروپیلن نمونه الف بعد از ۶۵ ساعت به نصف مقدار اولیه خود رسیده است درحالی که ازدیاد طول تا حد پارگی به یک دهم مقدار اولیه خود می رسد و کاهش ازدیاد طول تا حد پارگی بسیار شدید می باشد. کار تا حد پارگی بعلت اینکه تغییرات استحکام و ازدیاد طول تا حد پارگی را یکجا نشان می دهد شاخص مناسب تری برای شناخت تخریب بنظر می رسد (شکل های ۵ و ۶). کار تا حد پارگی الیاف پلی پروپیلن نمونه الف بعد از ۶۵ ساعت شدید می باشد که به یک بیستم مقدار اولیه خود رسید.

جدول ۱. زمان تغییر خصوصیات به نصف مقدار اولیه بر حسب ساعت		
نمونه ب	نمونه الف	
۱۰۸	بیشتر از ۱۰۰ ساعت	استحکام تا حد پارگی
۸۵	۵۰	ازدیاد طول تا حد پارگی
۶۰	۴۵	کار تا حد پارگی

زمانی که خصوصیات مختلف در اثر نور دیدن به نصف می رسد از منحنی های تغییر خصوصیات بر حسب زمان نوردهی محاسبه و در جدول ۱ خلاصه شده است. با توجه به نتایج مندرج در جدول ۱ ملاحظه می گردد که اختلاف بین نمونه الف و ب قابل ملاحظه است. در نمونه کشیده شده خواص در زمان کمتری به نصف مقدار اولیه رسیده است. اکسایش در نمونه کشیده شده بر خواص موثرتر بوده است.

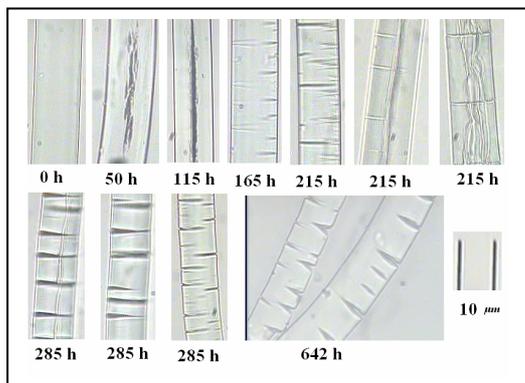


شکل ۶. تاثیر زمان نوردهی بر روی کار تا حد پارگی نمونه الف



شکل ۵. تاثیر زمان نوردهی بر روی کار تا حد پارگی نمونه ب

تشکیل ترک

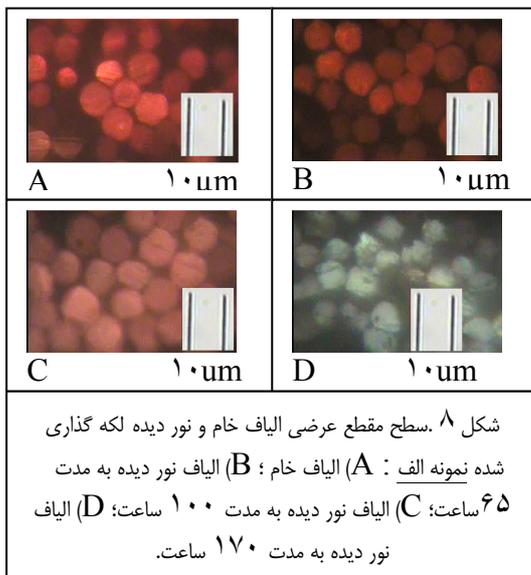


شکل ۷. تخریب سطحی الیاف پلی پروپیلن نمونه ب در زمان های مختلف نوردهی بر حسب ساعت

در الیاف پلی پروپیلن پس از نوردهی، ترک تشکیل شد که در شکل ۷ مشاهده می گردد. در الیاف پلی پروپیلن، در اوایل نوردهی ترکها به موازات محور لیف تشکیل شده اند. با افزایش زمان نوردهی ترکها عمود بر محور لیف شکل می گیرند. همانطور که در شکل ۷ مشاهده می شود با افزایش زمان نوردهی ترکهای عمود بر محور لیف بزرگتر، درازتر، پهن تر و عمیق تر می شوند. چگونگی بوجود آمدن ترک ها موضوع در دست بررسی است که در آینده گزارش خواهد شد.

لکه گذاری

با استفاده از محلول لکه گذاری، الیاف پلی پروپیلن لکه دار شدند. اساس این روش به شرح ذیل است: Methylene blue رنگزای یونی می باشد که در محیط غیر قطبی حل یا جذب نمی شود. از طرف دیگر در آب، اتانول و حلال های قطبی حل می شود؛ به مواد در انرژی سطحی بالا نیز جذب می شود. Sudan III رنگزای قرمزی است که در مواد غیر قطبی حل می شود. این دو رنگزا به منظور تعیین محل نواحی مختلف استفاده می شوند؛ Sudan III مناطق غیر قطبی را لکه گذاری می کند [۹] رنگزای Sudan III در سطح مقطع عرضی الیاف خام و هم چنین در سطح مقطع عرضی الیافی که به مدت ۶۵ و ۱۰۰ ساعت نور دیده اند نفوذ کرد و به رنگ صورتی درآمد. ولی در سطح مقطع عرضی الیافی که ۱۷۰ ساعت نور دیده اند نفوذ نکرده و به جای آن رنگزای Methylene blue نفوذ کرده و رنگ آن بصورت آبی درآمد. این تغییر رنگ در شکل ۸ چنانچه رنگی باشد قابل مشاهده است. ارتباط بین شید رنگ حاصل در اثر ماده لکه گذار موضوع دیگری است که در دست بررسی می باشد.



شکل ۸. سطح مقطع عرضی الیاف خام و نور دیده لکه گذاری شده نمونه الف (A: الیاف خام؛ B: الیاف نور دیده به مدت ۶۵ ساعت؛ C: الیاف نور دیده به مدت ۱۰۰ ساعت؛ D: الیاف نور دیده به مدت ۱۷۰ ساعت).

نتیجه گیری:

وقتی زمان نوردهی افزایش می یابد، ازدیاد طول تا حد پارگی الیاف پلی پروپیلن به سرعت کاهش می یابد در حالی که استحکام تا حد پارگی الیاف با سرعت کمتری کاهش می یابد. کاهش گسترده استحکام فقط بعد از نوردهی طولانی تر رخ می دهد. استحکام نمونه هایی الف و ب که به ترتیب ۱۶۵ و ۱۷۰ ساعت نور دیده بودند به حدی کاهش یافته بود که امکان اندازه گیری آنها میسر نبود. اکسایش نوری سطحی در مراحل اولیه تخریب تا ۱۰۰ ساعت همراه با ترکهای موازی با محور لیف بود و افزایش تدریجی جذب مربوط به گروه های کربونیل و هیدروکسیل در 1712 cm^{-1} و 3410 cm^{-1} است که در این محدوده زمانی ازدیاد طول تا حد پارگی شدیداً کاهش یافت ولی استحکام تا حد پارگی با سرعت خیلی کمتری کاهش داشت، در نتیجه سطح الیاف پلی پروپیلن تخریب شده است و باعث کاهش شدید ازدیاد طول گردید. استحکام تا حد پارگی بعد از ۱۷۰ ساعت شدیداً کاهش یافت که اندازه گیری آن ممکن نبود. موثرتر بودن تخریب بر خواص مکانیکی الیاف کشیده شده شاید بتوان به ساختار فیبریلی آن نسبت داد [۱۶، ۴].

درالیاف نور ندیده و ۶۵ و ۱۰۰ ساعت نور دیده، سطح مقطع عرضی الیاف توسط Sudan III لکه گذاری شد. در نتیجه تخریب تا ۱۰۰ ساعت سطحی می باشد و در عمق لیف نفوذ نکرده است ولی در نمونه ای که ۱۷۰ ساعت نور دیده است، سطح مقطع عرضی الیاف توسط Methylene blue لکه گذاری شد، در نتیجه تخریب درون لیف نفوذ کرده است.

ترک هایی که به موازات لیف می باشند، ممکن است شکل های درختچه ای باشد که [۶] Tidjani et al. در مطالعاتش بدست آورده است و موضوعی است که در دست مطالعه است.

تشکر و قدردانی:

از مسئولین محترم شرکت ابهرریس خصوصا آقایان مهندس ستوده و مهندس یوسفیان که نمونه الیاف را در اختیار گذاشتند، تشکر و قدردانی می گردد.

مراجع:

- [۱] Ranby, B.; Rabebek, I.E. Photodegradation and Photostabilization of Polymers: Principles and Applications; Wiley: New York, ۱۹۷۵.
- [۲] Koenig, J. L. Spectroscopy of Polymers; American Chemical society, Washington, DC, ۱۹۹۱.
- [۳] Adams, J.-H.; *Polym. Sci. A*, ۸(۱):۱۲۷۹, ۱۹۷۰.
- [۴] Pilipart, J.-L.; Sinturel, C.; Arnaud, R.; Gardette, J.-L.; "Influence of the Exposure Parameters on the Mechanism of Photooxidation of Polypropylene"; *Polym. Degrad. Stab.*, ۶۴, ۲۱۳-۲۱۰, ۱۹۹۹.
- [۵] Barish, L.; "Sunlight Degredation of Polypropylene Textile Fibers: A Microscopical Study"; *J. Text. Inst.*, ۸۰ (۱), ۱۰۷-۱۱۹, ۱۹۸۹.
- [۶] Searle, G.-O. *J. Text. Inst.*, ۱۵, T: ۷۳۱, ۱۹۲۴.
- [۷] Tidjani, A.; Arnaud R.; "Formation of Treeing Figures during the Photooxidation of Polyolefins"; *Polymer*, ۳۶ (۱۴), ۲۸۴۱-۲۸۴۴, ۱۹۹۵.
- [۸] Rabello, M.-S.; White, J.-R. "The Role of Physical Structure and Morphology in the Photodegradation Behavior of Polypropylene"; *Polym. Degrad. Stab.*, ۵۶, ۵۵-۷۳, ۱۹۹۷.
- [۹] Costa, R.-A. da; Coltro, L.; Galembeck, F.; "A Staining Procedure for the Detection of Oxidized Sites in Polyolefins"; *Angew Makromol chem.*; ۱۸۰, ۸۵-۹۴, ۱۹۹۰.
- [۱۰] Bertoldo, M.; Bronco, S.; Cappelli, C.; Gragnoli, T.; Andreotti, L.; "Combining Theory and Experiment to Study the Photooxidation of Polyethylene and Polypropylene"; *J. Phys. Chem. B*, ۱۰۷, ۱۱۸۸۰-۱۱۸۸۸, ۲۰۰۳.
- [۱۱] Lacoste, J.; Viallant, D.; Carlsson, D. J.; "Gamma-, Photo-, and Thermally-Initiated Oxidation of Isotactic Polypropylene"; *J. Polym. Sci. A*, ۳۱, ۷۱۵-۷۲۲, ۱۹۹۳.
- [۱۲] Grossetete, T.; Gonon, L.; Verney, V. "Sum icrometric Characterization of the Heterogeneous Photooxidation of Polypropylene by Microthermal Analysis "; *Polym. Degrad. Stab.*, ۷۸, ۲۰۳-۲۱۰, ۲۰۰۲.
- [۱۳] Carlsson, D. J.; Clark, F.-R.-S.; Wiles, D.-M. "The Photo-Oxidation of Polypropylene Monofilaments. Part I: Chemical Changes and Microstructure"; *Textile Res. J.*, ۴۶, ۵۹۰-۵۹۹, ۱۹۷۶.
- [۱۴] Audouin, L.; Girois, S.; Achimsky, L.; Verdu J. J. "Effect of Temperature on the Photooxidation of Polypropylene Films"; *Polym. Degrad. Stab.*, ۶۰, ۱۳۷-۱۴۳, ۱۹۹۸.
- [۱۵] Zhenfeng, Z.; Xingzhou, H.; Zubo, L. "Wavelength Sensitivity of Photooxidation of Polypropylene"; *Polym. Degrad. Stab.*, ۵۱, ۹۳-۹۷, ۱۹۹۸.
- [۱۶] Blais, P.; Carlsson, D. J.; Clark, F.-R.-S.; Sturgeon, P.-Z.; Wiles, D.-M. "The Photo-Oxidation of Polypropylene Monofilaments. Part II: Physical Changes and Microstructure"; *Textile Res. J.*, ۴۶, ۶۴۱-۶۴۸, ۱۹۷۶.